

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 103/737

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 102/00

A 01 N 9/20

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 21 002 A 1

11

Offenlegungsschrift 29 21 002

21

Aktenzeichen:

P 29 21 002.4

72

Anmeldetag:

23. 5. 79

43

Offenlegungstag:

29. 11. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

25. 5. 78 Japan P 62586-78

54

Bezeichnung:

Cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediamide, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Unkräutern

71

Anmelder:

Mitsubishi Chemical Industries, Ltd., Tokio

74

Vertreter:

Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat.; Vossius, D., Dipl.-Chem.;
Hiltl, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Heunemann, D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Wakabayashi, Osamu, Kawasaki; Matsuya, Kuni, Zama; Kanagawa;
Ohta, Hiroki, Machida, Tokio; Jikihara, Tetsuo; Suzuki, Seiichi;
Yokohama, Kanagawa (Japan)

DE 29 21 002 A 1

VOSSIUS · VOSSIUS · HITTL · TAUCHNER · HEUNEMANN
PATENTANWÄLTE

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 86 · PHONE: (089) 47 40 75
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29 453 VOPAT D

2921002

5 u.Z.: P 189 (Vo/H)

23. Mai 1979

Case: 2333

MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Tokyo, Japan

10

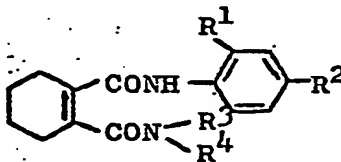
"Cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediamide, Verfahren zu ihrer
Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Un-
kräutern"

Priorität: 25. Mai 1978, Japan, Nr. 62586/1978

15

P a t e n t a n s p r ü c h e

20 1. Cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediamide der allgemeinen For-
mel I



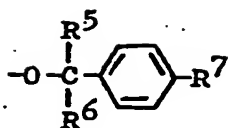
25 in der R¹ ein Wasserstoff- oder Fluoratom darstellt,
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff-
atome, niedere Alkylreste, niedere Alkenylreste, Cyclo-
alkylreste, Aalkylreste, Aminogruppen, Alkylaminogrup-
pen, Dialkylaminogruppen, niedere Alkoxyreste, niedere
30 Alkenyloxyreste, niedere Alkoxy-carbonylamino- oder nie-
dere Alkoxy-carbonylmethylgruppen bedeuten oder R³ und
R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden
sind, einen 5- oder 6gliedrigen gesättigten hydrocycli-
schen Rest bilden, der noch ein Sauerstoffatom im Ring
35 enthalten kann, R² ein Halogenatom oder eine Gruppe der
allgemeinen Formel

L

909848/0868

J

2921002



darstellt, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome oder Methylgruppen bedeuten und R^7 ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder einen niederen Alkylrest darstellt.

2. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, in der R^1 ein Wasserstoffatom, R^2 ein Chlor- oder Bromatom, R^3 und R^4 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, in der R^1 ein Fluoratom, R^2 ein Chlor- oder Bromatom und R^3 und R^4 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

4. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, in der R^1 ein Wasserstoffatom, R^2 eine Gruppe der allgemeinen Formel $-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}^7$

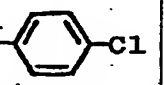
wobei R^7 ein Chloratom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, und R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

5. Verbindungen nach Anspruch 1 und 2 der allgemeinen Formel I, in der R^1 ein Wasserstoffatom, R^2 ein Chloratom und entweder R^3 oder R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und der andere Rest ein Wasserstoffatom bedeuten.

2921002

- 1 6. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I,
in der R^1 ein Wasserstoff- oder Fluoratom, R^2 ein Chlor-
oder-Bromatom, einer der Reste R^3 oder R^4 eine Allyl-,
Allyloxy-, Alkoxycarbonylmethylgruppe mit 3 bis 4 Koh-
5 lenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe mit 2 bis 4 Koh-
lenstoffatomen oder eine Alkoxycarbonylaminogruppe mit
2 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten.

- 10 7. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I,
in der R^1 ein Wasserstoffatom, R^2 die Gruppe der Formel

$\text{-OCH}_2\text{-}$


und einer der Reste R^3 oder R^4 ein Was-
serstoffatom und der andere eine Allylgruppe bedeuten.

- 15 8. N-(4-Chlorphenyl)-cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediamid.

9. N-(4-Chlorphenyl)-N'-äthyl-cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-
diamid.

- 20 10. N-(4-Chlorphenyl)-N'-äthoxycarbonylmethyl-cyclohexen-
1,2-dicarbonsäurediamid.

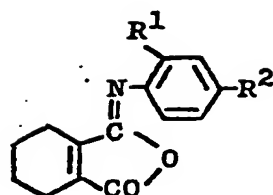
11. N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-
diamid.

- 25 12. N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-N'-n-butyl-cyclohexen-1,2-
dicarbonsäurediamid.

- 30 13. N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-N'-methyl-cyclohexen-1,2-dicarbon-
säurediamid.

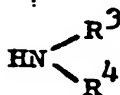
14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß man entweder
35 a) eine Verbindung der allgemeinen Formel II

2921002



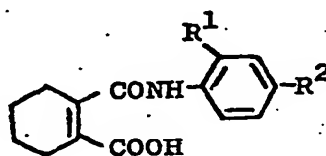
(II)

in der R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einem Amin der allgemeinen Formel III



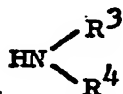
(III)

in der R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, zur Umsetzung bringt oder
b) eine Verbindung der allgemeinen Formel IV



(IV)

in der R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, zunächst mit einem Chlorameisensäureester umgesetzt und anschließend die erhaltene Verbindung mit einem Amin der allgemeinen Formel III



(III)

in der R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, zur Umsetzung bringt.

15. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 bis 13 zur Bekämpfung von Unkräutern.

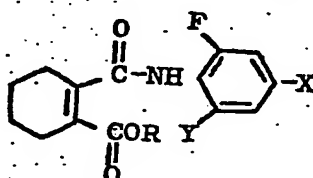
909848/0868

2921002

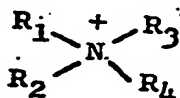
Bestimmte Derivate der Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure mit herbizider Wirkung sind bereits bekannt. So sind in der japanischen Offenlegungsschrift 96722/1973 Cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediamide der allgemeinen Formel



beschrieben, in der R und R' gegebenenfalls durch Halogenatome, niedere Alkylreste, Halogenalkylreste, niedere Alkoxyreste, niedere Alkylthioester, Hydroxylgruppen oder Acylreste substituierte Phenylgruppen bedeuten. In der US-PS 4 003 926 sind Verbindungen der allgemeinen Formel



beschrieben, in der X ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt, Y ein Wasserstoff- oder Fluoratom bedeutet, mit der Maßgabe, daß X ein Fluoratom darstellt, wenn Y ein Fluoratom bedeutet, R ein Wasserstoffatom oder ein Lithium-, Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Zink-, Mangan- oder Bariumkation oder ein Kation der allgemeinen Formel



darstellt, wobei R₁, R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome, Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkylreste mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und R₄ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel NR₅R₆ darstellt, wobei R₅ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und R₆ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

1 In der japanischen Auslegeschrift 25191/1967 und der japanischen Offenlegungsschrift 44425/1973 sind Δ '-Tetrahydrophthalaminsäuren der allgemeinen Formel



beschrieben, in der X ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen niederen Alkylrest, einen niederen Alkoxyrest, eine Nitro-, Isothiocyanato- oder Trifluormethylgruppe bedeutet. Für diese Verbindung ist eine herbizide oder pflanzenwuchsregelnde Wirkung angegeben.

15 Es gibt zwar zahlreiche herbizidwirkende Verbindungen, doch läßt sich unerwünschtes Pflanzenwachstum mit diesen Verbindungen nicht vollständig unterdrücken, so daß Nutzpflanzen durch das Aufkommen unerwünschter Unkräuter in ihrer Entwicklung geschädigt werden. Es besteht daher ein Bedarf für herbizidwirkende Verbindungen, mit denen unerwünschte Pflanzen bekämpft werden können, ohne Nutzpflanzen zu schädigen.

20 Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue Cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediamide zu schaffen, die sich durch eine selektive herbizide Wirkung auszeichnen. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst. Die Erfindung betrifft somit den in den Patentansprüchen gekennzeichneten Gegenstand.

30 Die Halogenatome R^2 und R^7 bedeuten vorzugsweise Fluor-, Chlor- oder Bromatome. Als niedere Alkylreste R^3 und R^4 kommen Reste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Spezielle Beispiele sind die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, sek.-Butyl- und Isobutylgruppe. Als Alkenylreste kommen Reste mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Bevorzugt ist die Allyl- und Butenylgruppe. Spezielle Beispiele für die Cycloalkylreste sind Reste mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie die Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cycloheptylgruppe. Spezielle Beispiele für Aralkylreste sind Reste mit 7 oder 8 Kohlenstoffatomen, wie

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

die Benzyl- und Phenäthylgruppe. Als Alkylamino- und Dialkylaminoreste kommen Aminogruppen in Frage, die durch ein bzw. zwei Alkylreste mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sind. Als Alkenyloxyreste kommen Reste mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Bevorzugt ist die Allyloxygruppe. Die Alkoxy-carbonylaminogruppe kann 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Spezielle Beispiele sind die Methoxycarbonyl-amino-, Äthoxycarbonyl-amino- und Propoxycarbonylaminogruppe. Die Alkoxy-carbonylmethylgruppe kann 3 bis 5 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Spezielle Beispiele sind die Methoxycarbonylmethyl- und Äthoxycarbonylmethylgruppe.

Spezielle Beispiele für 5- und 6gliedrige heterocyclische gesättigte Reste NR^3R^4 sind die Pyrrolidino-, Piperidino- und Morpholinogruppe. Der Alkylrest R^7 kann ein Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sein.

Aufgrund ihrer höheren herbiziden Wirkung und ihrer leichteren Herstellbarkeit sind Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt, in der R^1 ein Wasserstoff- oder Fluoratom, R^2 ein Chlor- oder Bromatom oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}^7$ darstellt, R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome, Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Aminogruppen, Allyl-, Allyloxy-, Alkoxy-carbonylmethylgruppen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminogruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy-carbonylaminogruppen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil bedeuten.

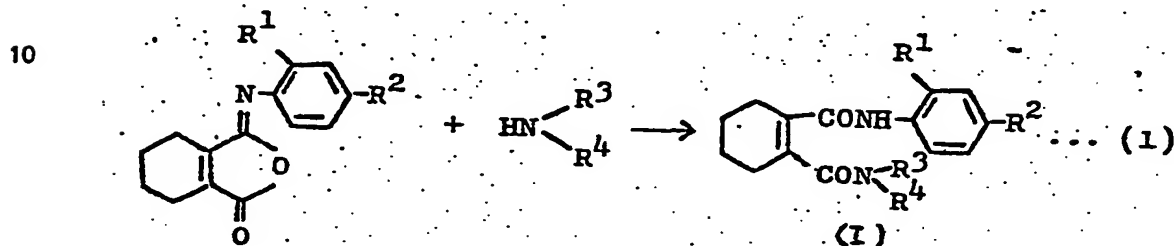
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R^1 ein Wasserstoff- oder Fluoratom und R^2 ein Chlor- oder Bromatom darstellt. Einer der Reste R^3 oder R^4 ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Äthoxycarbonylmethylgruppe und der andere Rest ein Wasserstoffatom.

2921002

Die Verbindungen der Erfindung können auf verschiedene Weise hergestellt werden.

Weg A

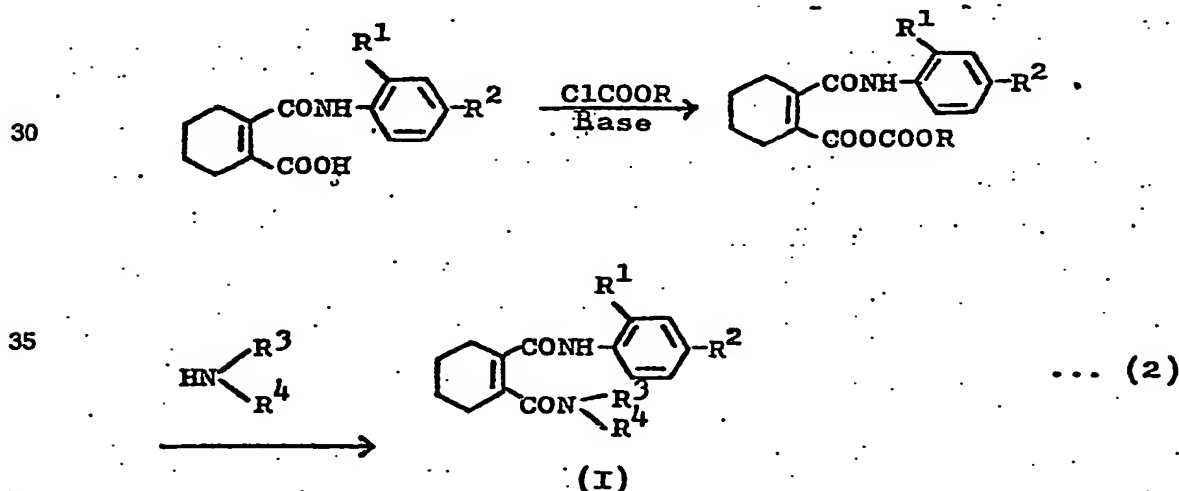
Tetrahydrophthalisoimide werden mit Aminen in einem Lösungsmittel bei Temperaturen von -80 bis 50°C, vorzugsweise von -40 bis 30°C nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



R¹, R², R³ und R⁴ haben die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung.

Weg B

Eine Tetrahydrophthalamidsäure wird mit einem Chlorameisensäureester in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Base bei Temperaturen von -80 bis 50°C, vorzugsweise -40 bis 30°C umgesetzt. Das erhaltene Zwischenprodukt wird sodann mit einem Amin in einem Lösungsmittel bei Temperaturen von -80 bis 50°C, vorzugsweise -40 bis 30°C umgesetzt. Diese Umsetzung wird durch folgendes Reaktionsschema erläutert:



909848/0868

2921002

- 1 R bedeutet einen niederen Alkylrest, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 haben die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung.

- 5 Beispiele für verwendbare Lösungsmittel in den vorstehend beschriebenen Umsetzungen sind Äther, wie Diäthyläther und Diisopropyläther, cyclische Äther, wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ester, wie Äthylacetat und Methylacetat, Ketone, wie Aceton und Methyläthylketon, aprotische polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol und Äthanol, sowie Wasser.

- 15 Beispiele für verwendbare Chlorameisensäureester sind der Chlorameisensäuremethyl- und -äthylester. Beispiele für verwendbare Basen im Weg B sind organische Basen, wie Triäthylamin, N,N-Diäthylanilin, Pyridin, N-Methylmorpholin und N-Methylpiperidin, sowie anorganische Basen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Bariumhydroxid und Calciumhydroxid.

- 20 Die Umsetzungen sind im allgemeinen innerhalb 24 Stunden beendet. Die Reaktionszeit hängt von den Reaktionsbedingungen, wie der Temperatur, den Ausgangsmaterialien und den Reagenzien ab.

- 25 Nach beendeter Umsetzung können die erhaltenen Cyclohexen-1,2-dicarbon säurediamide durch Chromatographie gereinigt werden.

- 30 Die Beispiele erläutern die Herstellung von Verbindungen der Erfindung.

B e i s p i e l 1

- 35 Eine Lösung von 2,80 g N-(4-Chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrophthalam säure und 1,01 g Triäthylamin in 16 ml Tetrahydrofuran wird bei 0°C unter Rühren mit 1,10 g Chlorameisensäureäthylester versetzt. Nach 10 Minuten wird das aus-

2921002

1 kristallisierte Triäthylamin-hydrochlorid abfiltriert. Das
Filtrat wird bei 0°C mit einer Lösung von 0,99 g Cyclohexyl-
amin in 4 ml Tetrahydrofuran versetzt und 15 bis 18 Stunden
stehengelassen. Die entstandenen Kristalle werden abfil-
5 triert und sodann mit Wasser und Tetrahydrofuran gewaschen.
Es werden 1,73 g N-(4-Chlorphenyl)-N'-cyclohexyl-cyclohexen-
1,2-dicarbonsäurediamid erhalten. Die Verbindung ist in Ta-
belle I als Verbindung Nr. 6 aufgeführt. In ähnlicher Weise
wird die Verbindung Nr. 2 von Tabelle I erhalten. Die
10 Schmelzpunkte und die Werte für die Elementaranalysen der
Verbindungen sind ebenfalls in Tabelle I angegeben.

B e i s p i e l 2

15 In eine Lösung von 1 g N-(4-Chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahy-
drophtthalisoimid in 20 ml Diäthyläther wird bei Raumtempe-
ratur gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Die entstandene
weiße Fällung wird abfiltriert und mit Diäthyläther gewa-
schen. Es werden 1,02 g N-(4-Chlorphenyl)-cyclohexen-1,2-
dicarbonsäurediamid erhalten. Die Verbindung ist in Tabel-
20 le I unter Nr. 1 angegeben.

In ähnlicher Weise werden die Verbindungen Nr. 10, 17 und
20 hergestellt.

25

B e i s p i e l 3

Eine Lösung von 5,23 g N-(4-Chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-
phthalisoimid in 80 ml Diäthyläther wird bei Raumtemperatur
unter Rühren mit 1,55 g einer 70prozentigen wäßrigen Äthyl-
aminlösung versetzt. Nach 20 Minuten werden die entstan-
30 den weißen Kristalle abfiltriert und mit Diäthyläther ge-
waschen. Es werden 5,50 g N-(4-Chlorphenyl)-N'-äthyl-cyclo-
hexen-1,2-dicarbonsäurediamid erhalten. Die Verbindung ist
in Tabelle I unter Nr. 2 aufgeführt.

35

In ähnlicher Weise werden die Verbindungen Nr. 3, 4, 5, 7,
8, 9, 11 bis 16, 22, 23, 25, 26, 27, 29 bis 36 hergestellt.

2921002

B e i s p i e l 4

Eine Lösung von 3,67 g N- $\overline{4}$ -(4-Chlorbenzyloxy)-phenyl-7-3,4,5,6-tetrahydrophthalisoimid in 40 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur unter Rühren langsam mit 28prozentiger wäßriger Ammoniaklösung versetzt. Nach einigen Minuten werden die entstandenen weißen Kristalle abfiltriert und mit Diäthyläther gewaschen. Es werden 2,50 g N- $\overline{4}$ -(4-Chlorbenzyloxy)-phenyl-7-cyclohexen-1,2-dicarbon-säurediamid erhalten. Die Verbindung ist in Tabelle I unter Nr. 24 aufgeführt.

In ähnlicher Weise wird die Verbindung Nr. 19 hergestellt.

B e i s p i e l 5

Eine Suspension von 3,51 g N- $\overline{4}$ -(4-Methylbenzyloxy)-phenyl-7-3,4,5,6-tetrahydrophthalisoimid in 50 ml Diäthyläther wird unter Rühren mit 1,3 g Piperidin versetzt. Sodann wird das Gemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf werden die entstandenen Kristalle abfiltriert und mit Diäthyläther gewaschen. Es werden 4,17 g der in Tabelle I unter Nr. 21 angegebenen Verbindung erhalten.

In ähnlicher Weise werden die Verbindungen Nr. 18 und 28 hergestellt.

Die Schmelzpunkte und die Werte für die Elementaranalysen der vorstehend aufgeführten Verbindungen sind in Tabelle I angegeben.

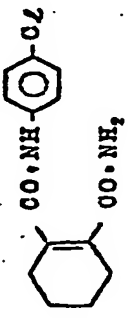
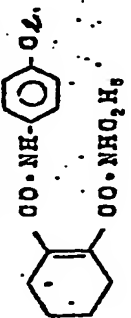
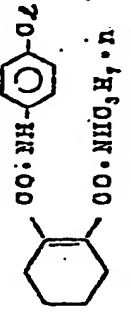
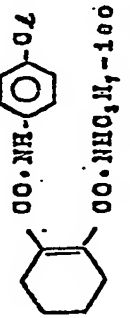
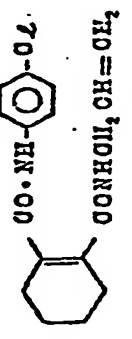
In Tabelle I sind die berechneten Werte für die Elementaranalyse in der oberen Reihe und die gefundenen Werte in der unteren Reihe angegeben.

Die Struktur der Verbindungen wird durch das IR-Absorptionsspektrum und das NMR-Spektrum bestätigt.

909848/0868

2921002

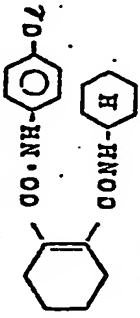
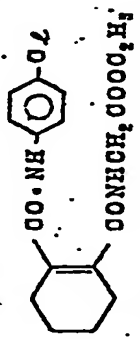
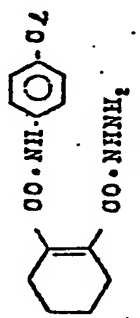
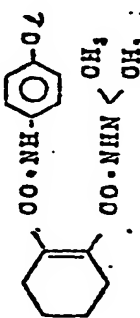
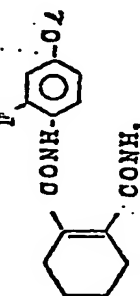
Tabelle I

Ver- bindung	Strukturformel	F., °C	Elementaranalyse			
			O (%)	H (%)	N (%)	OL (%)
1		183 ~ 186	60.33 60.08	5.42 5.59	10.05 9.94	12.72 12.40
2		203 ~ 204	62.64 62.60	6.24 6.39	9.13 8.96	11.56 11.45
3		160 ~ 163	63.64 63.51	6.60 6.74	8.73 8.69	11.05 10.99
4		212 ~ 214	63.64 63.73	6.60 6.69	8.73 8.68	11.05 11.13
5		192 ~ 193	64.05 63.73	6.01 6.09	8.79 8.76	11.12 11.08

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

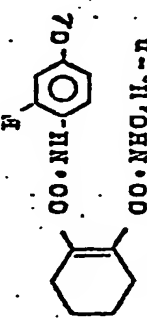
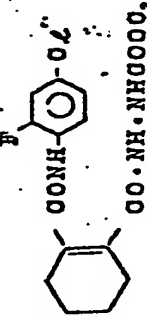
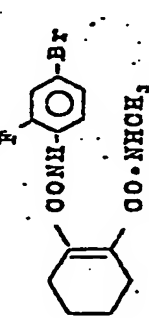
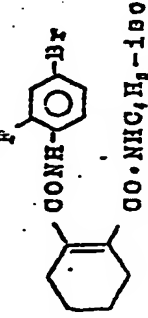
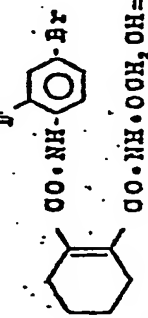
2921002

Ver- bin- dung	Strukturformel	F., °C	Elementaranalyse			
			O (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
6		238.5 ~ 240	66.56 66.86	6.98 7.10	7.76 7.91	9.82 9.64
7		161 ~ 162.5	59.26 59.12	5.80 5.97	7.68 7.69	9.72 9.81
8		96 ~ 98	57.24 56.80	5.49 5.71	14.31 14.33	12.07 11.88
9		172 ~ 173	59.72 59.79	6.26 6.41	13.06 13.10	11.03 10.88
10		167.5 ~ 169	56.67 56.39	4.76 4.91	9.44 9.48	11.95 11.68

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

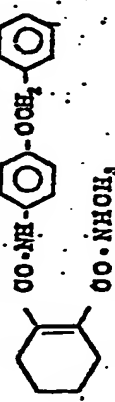
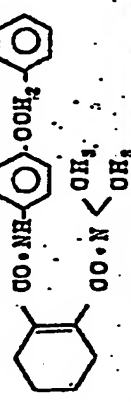
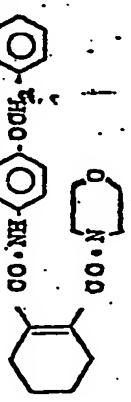
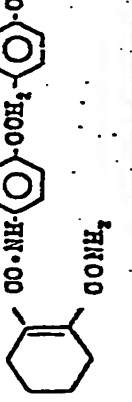
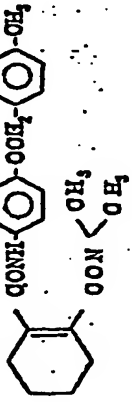
Ver- bin- dung	Strukturformel	F., °C	Elementaranalyse			
			O (%)	H (%)	N (%)	OL (%)
11	 <chem>O=C1C=CC(=O)N1C(=O)Nc2ccc(F)cc2</chem>	180 ~ 181	61.27 61.23	6.29 6.31	7.94 7.91	10.05 9.88
12	 <chem>O=C1C=CC(=O)N1C(=O)Nc2ccc(F)cc2.O</chem>	119 ~ 121	53.20 52.96	4.99 4.87	10.95 11.06	9.24 9.16
13	 <chem>O=C1C=CC(=O)N1C(=O)Nc2ccc(Br)cc2</chem>	191 ~ 192	50.72 50.69	4.54 4.57	7.89 7.80	22.50 22.37
14	 <chem>O=C1C=CC(=O)N1C(=O)Nc2ccc(Br)cc2.O</chem>	179 ~ 180	54.41 54.46	5.58 5.58	7.05 7.03	20.12 19.98
15	 <chem>O=C1C=CC(=O)N1C(=O)Nc2ccc(Br)cc2.2O</chem>	143.5 ~ 144.5	51.40 51.25	4.57 4.48	7.05 6.88	20.12 20.06

*:Br (%)

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

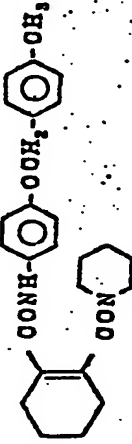
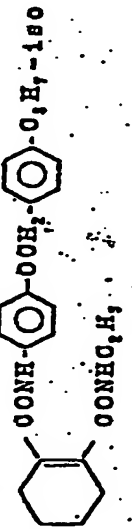
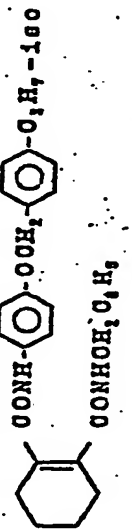
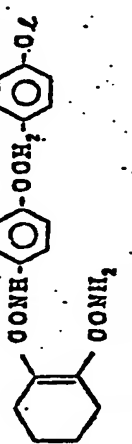
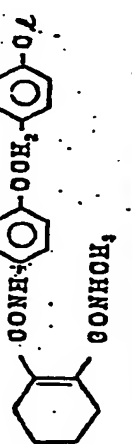
2921002

Ver- bin- dung	Strukturformel	F., °C	Elementaranalyse			
			C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
16		193 ~ 193	72.50 72.45	6.64 6.59	7.69 7.72	
17		125 ~ 126	72.99 72.76	6.93 6.85	7.40 7.29	
18		143 ~ 145	71.41 71.58	6.71 6.58	6.66 6.50	
19		211 ~ 211.5	72.50 72.25	6.64 6.57	7.69 7.49	
20		127 ~ 128	73.44 73.40	7.19 7.21	7.14 7.07	

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

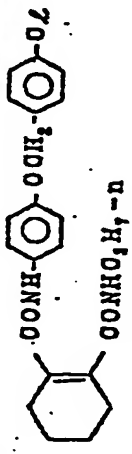
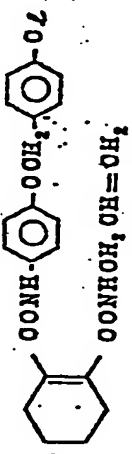
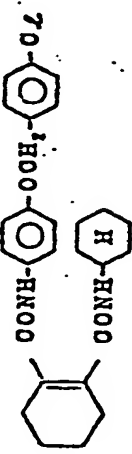
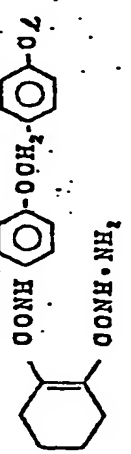
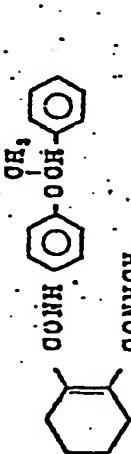
2921002

Ver- bin- dung	Strukturformel	F., °C.	Elementaranalyse			
			O (%)	H (%)	N (%)	OL (%)
21		153 ~ 154	74.97 75.06	7.46 7.51	6.48 6.26	
22		178 ~ 180	74.25 74.23	7.67 7.69	6.66 6.62	
23		197 ~ 198	77.15 77.24	7.10 7.11	5.81 5.76	
24		196 ~ 197	65.53 65.29	5.50 5.43	7.28 7.10	9.21 9.14
25		216 ~ 218	69.01 68.88	6.06 6.11	7.32 7.27	9.26 9.20

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

Ver- bin- dung	Strukturformel	F., °C	Elementaranalyse			
			C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
26		210 ~ 211	67.51 67.50	6.37 6.36	6.56 6.51	8.31 8.27
27		185 ~ 186	67.84 67.96	5.93 6.04	6.59 6.47	8.34 8.19
28		205 ~ 207	69.44 69.72	6.69 6.82	6.00 5.96	7.59 7.36
29		127 ~ 129	63.07 62.86	5.55 5.42	10.51 10.76	8.87 8.59
30		178.5 ~ 179.5	72.99 73.02	6.93 6.99	7.40 7.43	

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

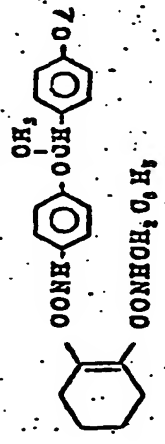
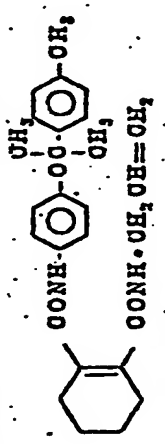
2921002

Ver- bin- dung	Strukturformel	F., °C	Elementaranalyse			
			C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
31		150 ~ 151.3	73.44 73.26	7.19 7.13	7.14 7.07	
32		174	73.86 73.82	7.44 7.42	6.89 6.91	
33		179.5 ~ 180	67.51 67.47	6.37 6.29	6.56 6.66	8.31 8.25
34		155 ~ 157	68.63 68.40	6.87 6.74	6.16 6.07	7.79 7.52

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

Ver- bin- dung	Strukturformel	F., °C	Elementaranalyse			
			O (%)	H (%)	N (%)	OL (%)
35		184 ~ 185	71.23 71.49	5.98 5.92	5.73 5.56	7.25 7.18
36		155 ~ 155.5	74.97 75.11	7.46 7.44	6.48 6.40	

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

1 Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind wertvolle Herbizide, die sich zur Bekämpfung von Unkräutern im Nutzpflanzenbestand eignen. Zu diesem Zweck können die Verbindungen der Erfindung unmittelbar eingesetzt werden. Im allgemeinen werden sie jedoch zu herbiziden Mitteln konfektioniert, beispielsweise Emulsionen, Stäubemitteln, benetzbaren Pulvern oder Granulaten. Zur Herstellung dieser Mittel werden inerte flüssige oder feste Trägerstoffe oder Verdünnungsmittel, gegebenenfalls grenzflächenaktive Verbindungen und andere Hilfsstoffe verwendet. Ferner können die Verbindungen der Erfindung zusammen mit anderen Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Nematoziden, Düngemitteln, Synergisten, anderen Herbiziden oder Pflanzenwuchsreglern eingesetzt werden.

15 Beispiele für verwendbare flüssige Trägerstoffe sind verschiedene Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, wie Kerosin, Benzol und Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol und Dichloräthylen, niedere aliphatische Alkohole, wie Äthanol, und Ketone, wie Aceton. Beispiele für
20 verwendbare feste Trägerstoffe sind Bentonit, Kaolin, Ton, Talkum, aktivierter Ton, Diatomeenerde, Quarzsand und Calciumcarbonat.

Beispiele für verwendbare grenzflächenaktive Verbindungen
25 (Tenside) sind Alkylbenzolsulfonate, Ligninsulfonate, Schwefelsäureester höherer Alkohole oder aliphatische Ester von Polyglykolen, Polyoxyäthylensorbitanester, Dialkylsulfobernsteinsäureester und Alkyltrimethylammoniumchloride.

30 Die Aufwandmenge der Verbindungen der Erfindung hängt von der gewünschten herbiziden Wirkung ab. Im allgemeinen werden die Verbindungen in einer Menge von 5 bis 40 g pro 100 m² eingesetzt. Aus den nachstehenden Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß herbizide Mittel der Erfindung eine ausgezeichnete
35 Wirkung bei der Blattbehandlung oder Bodenbehandlung gegen Gräser und breitblättrige Unkräuter von der Zeit der Keimung

2921002

1 bis zum fortgeschrittenen Wachstum zeigen. Mit den herbizi-
den Mitteln der Erfindung können junge Unkräuter vernichtet
werden, da sie von den Knospen der jungen Pflanzen resor-
biert werden. Die herbiziden Mittel der Erfindung zeigen
5 auch eine erheblich verlängerte Wirkung. Schließlich besit-
zen die herbiziden Mittel der Erfindung eine geringe Phyto-
toxizität gegenüber Reispflanzen unter submersen Bedingungen.
Sie können auch auf Reispflanzen aufgebracht werden, die um-
gepflanzt werden.

10 Rezepturen zur Herstellung von herbiziden Mitteln und die
herbiziden Wirkungen sind nachstehend angegeben. Die Nummer
der verwendeten Verbindung entspricht der in Tabelle I auf-
geführten Nummer. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf
15 das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Herstellung einer Emulsion

30 Teile der Verbindung Nr. 1 werden in einem Gemisch von
35 Teilen Xylol und 30 Teilen Dimethylformamid gelöst. Die
20 Lösung wird mit 5 Teilen Polyoxyäthylennaphthyläthersulfonat
versetzt. Es wird eine Emulsion mit 30% Wirkstoff erhalten.

Herstellung eines benetzbaren Pulvers

50 Teile der Verbindung Nr. 1, 10 Teile Diatomeenerde, 35
25 Teile Kaolin und 5 Teile Natriumdodecylbenzolsulfonat werden
gleichmäßig miteinander vermischt und vermahlen. Es wird ein
benetzbares Pulver mit 50% Wirkstoffgehalt erhalten.

Herstellung eines Granulats

30 Ein Gemisch von 5 Teilen der Verbindung Nr. 1, sowie 27 Teil-
len Diatomeenerde, 66 Teilen Bentonit und 2 Teilen einer
grenzflächenaktiven Verbindung (Aerol CT-1) wird mit Wasser
verknetet und granuliert. Das erhaltene Granulat wird 2 Stun-
den bei 60°C getrocknet. Es wird ein Granulat mit 5% Wirk-
35 stoffgehalt erhalten.

1 Versuch 1; Anwendung als Bodenherbizid

Reis, Sojabohnen und Mais werden in einer Tiefe von 2 bis 3 cm in Blumentöpfe aus Kunststoff ausgesät. Die Erde ist vorher mit Düngemittel versetzt worden. Ferner werden auf die Oberfläche der Erde Samen von Bluthirse und Burzelkraut ausgesät. Sodann wird eine wäßrige Verdünnung eines herbiziden Mittels in Form eines benetzbaren Pulvers über die Bodenoberfläche mit einer Spritzpistole in einer Anwendungsmenge von 10 g, 20 g und 30 g pro 100 m² aufgesprüht. Zum Vergleich wird der Versuch mit dem bekannten Herbizid 3-(3',4'-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (DCMU) wiederholt. 25 Tage nach dem Spritzen werden die herbizide Wirkung gegenüber den Unkräutern und die Phytotoxizität gegenüber den Nutzpflanzen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

15

Die Bewertung der herbiziden Aktivität und Phytotoxizität erfolgt folgendermaßen:

Herbizide Aktivität

	Bewertungszahl	A*
20	0	0 bis 10
	1	11 bis 30
	2	31 bis 50
	3	51 bis 70
	4	71 bis 95
25	5	96 bis 100

$$*A (\%) = \left(1 - \frac{\text{Frischgewicht der Unkräuter in der behandelten Fläche}}{\text{Frischgewicht der Unkräuter in der unbehandelten Fläche}} \right) \times 100$$

30

Phytotoxizität

	Bewertungszahl	Phytotoxizität
	0	keine Spur
	1	Spur
	2	gering
35	3	mäßig
	4	stark
	5	vollständig

L

J

2921002

Tabelle II

Verbin- dung Nr.	Aufwand- menge, g/100 m ²	Herbizide Aktivität	Phytotoxizität		
			Reis	Sojabohne	Mais
1	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
2	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
3	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
4	10	4	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
5	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
6	10	1	0	0	0
	20	3	0	0	0
	30	5	0	0	0
7	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
8	10	4	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
9	10	4	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

Verbin- dung Nr.	Aufwand- menge, g/100 m ²	Herbizide Aktivität	Phytotoxizität		
			Reis	Sojabohne	Mais
10	10	5	0	0	0
	20	5	1	0	0
	30	5	1	0	0
11	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	1	0	0
12	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	1	0	0
13	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
14	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	1	0	0
15	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
24	10	2	0	0	0
	20	4	0	0	0
	30	5	0	0	0
25	10	2	0	0	0
	20	4	0	0	0
	30	4	0	0	0
DCMU	10	4	0	0	0
	20	5	1	1	0
	30	5	3	2	1
unbehan- delt	-	0	0	0	0

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

- 1 Versuch 2; Anwendung im Reisfeld
In $1/50 \text{ m}^2$ Blumentöpfen, die mit Reissfelderde gefüllt sind,
werden die Samen von Hühnerhirse, *Rotala indica* und See-
simse (*Scirpus juncoides*) ausgesät. Ferner werden Reis-
5 pflänzchen im 2,7 Blattstadium eingepflanzt. Die Wasser-
tiefe im Blumentopf wird auf 3 cm eingestellt. Nach 3 Ta-
gen wird eine wäßrige Verdünnung eines benetzbaren Pulvers
der Erfindung gleichmäßig auf die Oberfläche des Wassers in
10 einer Aufwandmenge von 10 g, 20 g und 30 g pro 100 m^2 auf-
gebracht. 25 Tage nach dem Spritzen wird die herbizide Ak-
tivität und Phytotoxizität bestimmt.

- Zum Vergleich wird der Versuch mit dem bekannten Herbizid
2,4,6-Trichlorphenyl-4'-nitrophenyläther (CNP) durchgeführt.
15 Die Bewertung der herbiziden Aktivität und Phytotoxizität
erfolgt gemäß Versuch 1. Die Ergebnisse sind in Tabelle III
zusammengefaßt.

20

25

30

35

L

J

Tabelle III

Verbin- dung Nr.	Aufwand- menge g/100 m ²	Phytotoxizität	Herbizide Aktivität		
			Hühner- hirse	Rotala indica	See- simse
5	10	0	3	4	3
	20	0	4	5	3
	30	0	5	5	5
10	10	0	4	5	3
	20	0	4	5	4
	30	0	5	5	5
15	10	0	3	4	2
	20	0	4	4	4
	30	0	5	5	4
20	10	0	5	5	4
	20	0	5	5	4
	30	0	5	5	5
25	10	0	4	4	3
	20	0	5	5	3
	30	0	5	5	4
30	10	0	3	5	3
	20	0	5	5	4
	30	0	5	5	5
35	10	0	3	5	3
	20	0	5	5	4
	30	0	5	5	4
	10	0	5	5	4
	20	0	5	5	5
	30	0	5	5	5

1	Verbin- dung Nr.	Aufwand- menge g/100 m ²	Phytotoxizität	Herbizide-Aktivität		
				Hühner- hirse	Rotala indica	See- simse
5	25	10	0	5	5	4
		20	0	5	5	5
		30	0	5	5	5
10	26	10	0	4	5	4
		20	0	5	5	4
		30	0	5	5	5
15	27	10	0	5	5	4
		20	0	5	5	5
		30	0	5	5	5
20	28	10	0	2	4	2
		20	0	4	4	2
		30	0	5	5	4
25	29	10	0	4	5	4
		20	0	5	5	4
		30	0	5	5	5
30	30	10	0	2	4	0
		20	0	4	5	3
		30	0	5	5	4
35	31	10	0	3	4	2
		20	0	4	5	4
		30	0	5	5	4
40	32	10	0	4	4	3
		20	0	4	5	4
		30	0	5	5	4
45	33	10	0	3	4	3
		20	0	5	5	3
		30	0	5	5	5
50	34	10	0	3	4	3
		20	0	4	4	3
		30	0	5	5	4

Verbin- dung Nr.	Aufwand- menge g/100 m ²	Phytotoxizität	Herbizide Aktivität:		
			Hühner- hirse	Rotala indica	See- simse
35	10	0	1	3	0
	20	0	4	4	1
	30	0	4	5	4
36	10	0	2	2	0
	20	0	3	4	1
	30	0	4	5	3
CNP	10	0	3	4	0
	20	0	4	4	1
	30	1	5	5	4
unbehandelt	-	0	0	0	0

1 Versuch 3; Blattbehandlung

Blumentöpfe aus Polyäthylen werden mit düngemittelhaltiger Erde gefüllt. Sodann werden die Samen von Hühnerhirse, Bluthirse und Rettich in die Blumentöpfe ausgesät. Nach dem Auf-
5 laufen der Pflanzen werden Emulsionen der Verbindungen der Erfindung in der angegebenen Konzentration auf die Blätter in einer Menge von 10 Liter pro 100 m² mit einer Spritzpistole versprüht. Im Falle von Hühnerhirse und Bluthirse wird das Herbizid im zwei- bis dreiblättrigen Stadium ver-
10 sprüht, im Falle von Rettich im ersten echten Blattstadium. Nach 15 Tagen wird die herbizide Aktivität bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Zum Vergleich wird der Versuch auch mit dem bekannten Herbi-
15 zid 3,4-Dichlorpropionanilid (Propanil) durchgeführt.

20

25

30

35

Tabelle IV

Verbin- dung Nr.	Konzentration (%)	Herbizide Aktivität		
		Hühner- hirse	Blut- hirse	Rettich
1	0.125	4	4	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
2	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
3	0.125	4	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
4	0.125	4	4	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
5	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
6	0.125	3	4	4
	0.25	4	4	5
	0.5	5	5	5
7	0.125	4	4	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
8	0.125	4	4	4
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
9	0.125	4	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5

1

5

10

15

20

25

30

35

Verbin- dung Nr.	Konzentration (%)	Herbizide Aktivität		
		Hühner- hirse	Blut- hirse	Rettich
10	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
11	0.125	4	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
12	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
13	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
14	0.125	4	4	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
15	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
24	0.125	2	3	3
	0.25	4	4	5
	0.5	5	5	5
25	0.125	1	3	4
	0.25	4	4	4
	0.5	5	5	5
Propanil	0.125	3	4	3
	0.25	4	5	4
	0.5	5	5	4
unbehandelt	-	0	0	0